

552,244

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/092092 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C04B 24/26, 24/32, 28/02 // 103/30

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/000896

(22) Date de dépôt international : 9 avril 2004 (09.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0304566 11 avril 2003 (11.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
CHRYSO [FR/FR]; 19 Place de la Résistance, F-92440
ISSY LES MOULINEAUX (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
DUBOIS-BRUGGER, Isabelle [FR/FR]; 6, rue du
Viaduc, F-77210 AVON (FR). **GRATAS, Mathieu**
[FR/FR]; 12, rue d'Ansonville, F-45300 ROUVRES ST
JEAN (FR). **MOSQUET, Martin** [FR/FR]; 6, allée du clos
de l'ardoise, F-45300 DADONVILLE (FR). **MALBAULT,**
Olivier [FR/FR]; 137, rue de la Ferté Alais, F-91820
BOUTIGNY SUR ESSONNE (FR).

(74) Mandataires : **BERNASCONI, Jean** etc.; Cabinet
LAVOIX, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 PARIS
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 2004/092092 A1

(54) Title: USE OF DISPERSANTS TO IMPROVE THE RETENTION OF FLUIDITY OF CONCRETE

(54) Titre : UTILISATION DE DISPERSANTS POUR AMELIORER LE MAINTIEN DE FLUIDITE DE BETON

(57) Abstract: The invention relates to the use of polycarboxylates of polyoxyalkylene for the production of compositions of concrete with a slump value T0 of between 12 and 20 cm inclusive, for improving the retention of fluidity with time. The invention further relates to fresh concrete compositions with such a slump value containing said dispersant.

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation de polycarboxylates de polyoxyalkylène pour la préparation de compositions de béton ayant une valeur de slump T0 comprise entre 12 et 20 cm pour améliorer le maintien de fluidité dans le temps. Elle concerne également des compositions de béton frais ayant une telle valeur de slump comprenant ce dispersant.

UTILISATION DE DISPERSANTS POUR AMELIORER LE MAINTIEN DE FLUIDITE DE BETON

La présente invention concerne les dispersants pour bétons, et plus particulièrement l'utilisation d'un dispersant de type polycarboxylique pour prolonger le maintien de fluidité de compositions de béton. Elle
5 concerne également de telles compositions de béton.

Les dispersants sont utilisés dans la préparation de matériaux à prise hydraulique afin de réduire la teneur en eau, tout en conservant un maintien de fluidité et/ou une faible perte par affaïssement pendant la durée
10 nécessaire pour leur mise en forme.

Ces dispersants sont parfois désignés comme réducteurs d'eau, fluidifiants, plastifiants ou encore, lorsqu'ils sont mis en œuvre avec un plus fort dosage, superplastifiants.

15 Ces additifs permettent d'obtenir des compositions de béton à la consistance souhaitée avec des teneurs réduites en eau et, par voie de conséquence, une amélioration de résistance mécanique des compositions de béton durci.

20 Ainsi, il est connu d'utiliser à titre de dispersants des composés gluconates ou lignosulfonates. Cependant, ces dispersants permettent d'obtenir des compositions de béton conservant leur fluidité pendant une durée limitée. Or lorsque le béton est préparé dans
25 une centrale avant d'être acheminé sur le chantier sous forme prête à l'emploi, il est souhaitable de pouvoir conserver le maintien de fluidité pour une durée allant jusqu'à 60 minutes, mieux 90 minutes, voire au-delà.

Un dosage plus important en dispersant risque
30 toutefois d'entraîner des retards de prise du béton incontrôlés.

Par ailleurs, ces dispersants présentent comme

inconvenient d'être efficace qu'à des températures très limitées. Ainsi, on constate qu'ils conduisent à des résultats insatisfaisants à des températures élevées, par exemple de 30°C.

5 Enfin, il se révèle difficile d'obtenir une maniabilité satisfaisante lors de la mise en œuvre de ces dispersants dans des compositions de béton comprenant des ciments dits avec ajouts. Ces ciments sont notamment utilisés pour les bétons de classe B25 à B40.

10 Ces dernières années, des dispersants à base de polycarboxylates ont été développés.

 Ainsi, la demande FR 2 776 285 décrit des dispersants obtenus par estérification partielle d'un acide polycarboxylique avec un polyéther pour des
15 compositions de ciment.

 Le but de la présente invention est donc de proposer un dispersant permettant de prolonger le maintien de fluidité de compositions de béton ayant une valeur de slump comprise entre 12 et 20 cm.

20 Un autre but est de proposer un tel dispersant qui soit polyvalent, et notamment compatible avec des compositions de béton comportant différents types de ciment.

 Un autre but est de proposer un tel dispersant qui
25 soit efficace à une température comprise entre 2 et 30°C.

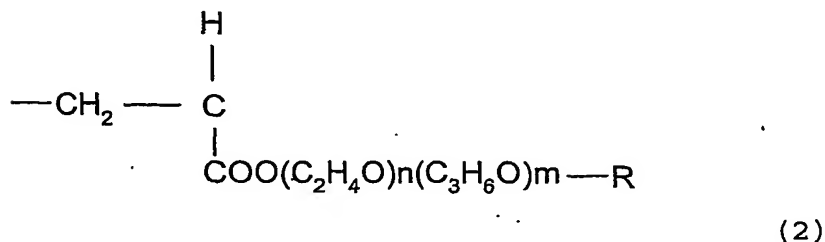
 La présente invention repose sur la constatation que l'utilisation de polycarboxylates spécifiques dans les compositions de béton ayant une valeur de slump comprise entre 12 et 20 cm permet de prolonger
30 significativement leur maintien de fluidité sans pour autant présenter les inconvénients des dispersants de l'art antérieur.

 La valeur de slump permet d'évaluer la plasticité et donc la maniabilité d'une composition de béton. Elle

est déterminée en mesurant l'affaissement d'un échantillon de béton humide coulé dans un récipient conique spécifique (cône d'Abrams) puis démoulé. La valeur du slump diminue alors avec l'hydratation du béton, et le temps. Ainsi, on distingue des valeurs de slump à l'état frais (T0) de celles à 30, 60 ou 90 minutes.

Ainsi, on entend dans le cadre du présent exposé par le terme « maintien de fluidité » le fait qu'une composition de béton présente une valeur de slump après 90 minutes (T90) d'au moins 60%, de préférence 70% et encore mieux 80% de la valeur de slump à l'état frais (T0).

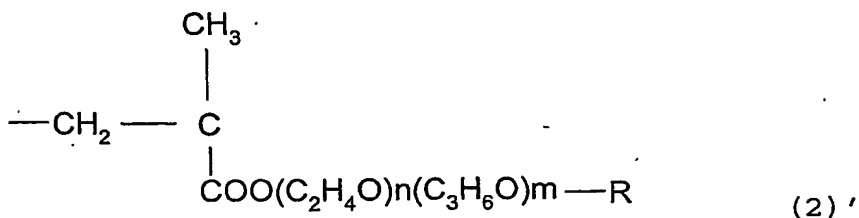
Plus précisément, l'invention a pour objet l'utilisation de polycarboxylates de polyoxyalkylène comprenant au moins 50%, de préférence au moins 75% en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules suivantes :



dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, lesdites unités structurelles (1) pouvant être

identiques ou différentes ; n est un nombre entier variant de 0 à 24, m est un nombre entier variant de 0 à 24 avec $m < n$, les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène, R représente un groupe alkyle ou alcényle de 1 à 24, de préférence 1 à 18 atomes de carbone, lesdites unités structurales (2) pouvant être identiques ou différentes ; le rapport du nombre d'unités structurales (2), sur le nombre total des unités structurales (1) et (2), étant compris entre 20 et 80%, de préférence entre 40 et 60%, seuls ou en mélange pour améliorer le maintien de fluidité de compositions de béton ayant une valeur de slump comprise entre 12 et 20 cm.

Le polycarboxylate de polyoxyalkylène peut renfermer en outre au plus 50 %, de préférence au plus 25% en nombre d'unités structurales autres que les unités structurales (1) et (2). De préférence, il s'agit d'unités structurales dérivées de l'acide méthacrylique (1)' et (2)'



dans lesquelles n, m, X et R ont la signification donnée ci-dessus.

Avantageusement, le polycarboxylate de

polyoxyalkylène comporte 5 à 45%, de préférence 5 à 20% en nombre d'unités structurelles (1)' et (2)'.

A titre d'exemple d'autres unités structurelles pouvant être présentes, on peut citer des unités formées à partir de monomères insaturés comprenant des groupements sulfonés ou des groupements d'esters d'alkyles. A titre de telles unités, on évitera cependant une présence excessive de monomères connus dans l'art pour engendrer un retard suffisamment marqué des temps de prise comme, par exemple, des monomères phosphonés ou phosphatés.

Conformément à une variante préférentielle de l'invention, le dispersant de type polycarboxylique comprend au moins 80%, de préférence au moins 90% en nombre d'unités structurelles (1) et (2), plus préférentiellement 95%, et tout particulièrement 100% en nombre d'unités structurelles (1) et (2), en ne prenant pas en compte les unités servant de terminaisons de chaîne liées aux méthodes d'amorçage de polymérisation et de contrôle de longueur de chaîne.

De préférence encore, le dispersant a une structure chimique présentant l'une ou plusieurs des caractéristiques qui suivent :

- m est égal à zéro ;
- n est un nombre entier variant de 3 à 24 ;
- n est un nombre entier variant de 5 à 24 ;
- n est égal à zéro ;
- R représente un groupe alkyle ou alcényle de 1 à 18 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, oléyle, stéaryle ou palmitique.

De préférence, le dispersant présente un rapport du nombre d'unités structurelles (2), qui correspondent à des esters des unités structurelles (1), sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2), qui est

compris entre 20 et 80%, de préférence entre 40 et 60%. Les mêmes préférences s'appliquent aux unités structurales (1)' et (2)' éventuellement présentes dans la limite de 25 % en nombre.

5 Selon un mode particulier de l'invention, le dispersant comprend 0,1 à 2%, en particulier 0,5 à 1,5% d'unités structurales (2) présentant l'une au moins parmi les caractéristiques suivantes :

- n est égal à 0 ;
- 10 - m est différent de 0 ;
- R représente un groupe alkyle ou alcényle de 6 à 24 atomes de carbone.

La masse molaire moyenne en poids MW du dispersant utilisé selon l'invention, mesurée par chromatographie d'exclusion stérique avec un étalonnage polyéthylène glycol varie généralement d'environ 7000 à 50000 g/mole.

15 Le dispersant est habituellement utilisé sous forme liquide.

Ainsi, selon un autre aspect de l'invention, le dispersant utilisé se présente sous forme de solution aqueuse de 20 à 40% d'extrait sec.

Avantageusement, la quantité de dispersant, additionné à la composition de béton, est comprise entre 0,2 et 0,8% en liquide, en particulier entre 0,25 et 25 0,75% en liquide, par rapport à la quantité de ciment.

L'indication « en liquide » se réfère à la quantité en poids de dispersant formulé. Ainsi, pour une formulation à 30 % d'extrait sec, le dispersant est généralement ajouté à raison de 0,05 à 0,3, de préférence 30 0,06 à 0,24, et en particulier 0,075 à 0,225 % en poids par rapport à la quantité de ciment.

Divers autres additifs connus de l'homme de l'art pour les compositions de béton peuvent entre outre être ajoutés à ces compositions de béton frais. A titre

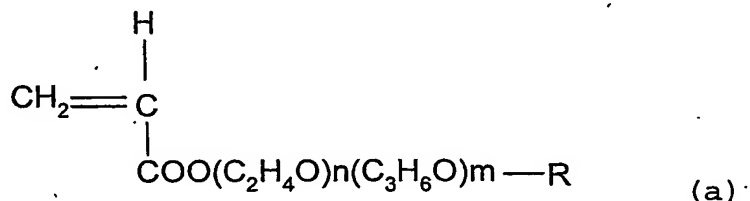
d'exemple, on peut citer des accélérateurs de prise, les entraîneurs d'air, les antimousses ou les retardateurs de prise.

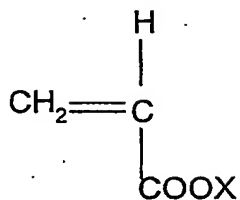
Les compositions de béton peuvent comprendre à titre de liant hydraulique différents types de ciments, tels que par exemple les ciments CEM I, CEM II. Parmi ceux-ci, les ciments CEM I ne comportent pas d'ajouts. Il est néanmoins possible d'ajouter des ajouts comme les laitiers, les cendres volantes, les fillers calcaire, les fillers siliceux à ces ciments. Les compositions de béton peuvent être des bétons de classes de résistances différentes, tel que les B25, les B30, les B35 ou encore les B40.

L'invention a également pour objet une composition de béton frais ayant une valeur de slump T0 comprise entre 12 et 20 comprenant le dispersant tel que décrit ci-dessus.

Divers procédés de fabrication du dispersant utilisés dans le cadre de l'invention peuvent être envisagés.

Selon un premier mode de fabrication, le dispersant sélectionné peut être obtenu par copolymérisation d'un monomère a représenté par la formule A suivante avec au moins un monomère b, sélectionné parmi les composés représentés par la formule B suivante.

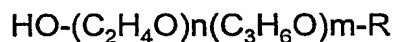




(b)

dans lesquelles X, n, m et R ont la signification donnée ci-dessus.

Selon un second mode de fabrication, le dispersant
5 peut être obtenu par estérification partielle, catalysée
à l'aide d'une base, par réaction d'un acide
polyacrylique avec un polyéther contenant un groupe
hydroxyle pouvant réagir avec une fonction carboxylique,
éventuellement salifiée, dudit acide polyacrylique de
10 formule générale :



dans laquelle n, m et R sont tels que définis ci-dessus.

Dans le cadre du second mode de fabrication du
15 dispersant, l'acide polyacrylique est obtenu par
polymérisation d'un mélange de monomères comprenant au
moins 50%, de préférence au moins 75% en mole d'acide
acrylique et au plus 50%, de préférence au moins 25% en
mole d'un co-monomère différent tel que l'acide
20 méthacrylique. De préférence, il s'agit cependant de 80,
90, 95, et tout particulièrement de 100% en mole d'acide
acrylique sans tenir compte des extrémités.

La base généralement utilisée pour catalyser la
réaction d'estérification partielle est un hydroxyde de
25 métal alcalin, de préférence du sodium ou du lithium. On
peut cependant également mettre en œuvre une autre base
telle qu'une amine tertiaire.

Pour plus de détails concernant la préparation des
dispersants, il est renvoyé à la demande de brevet FR 2
30 776 285, laquelle est incorporée par référence.

Parmi ces procédés décrits, le procédé d'estérification partielle catalysée par une base est préféré. En effet, il semble que dans ce mode de fabrication la teneur en réactif résiduel soit très limitée.

Le dispersant tel que défini ci-dessus peut être utilisé seul ou en mélange. Il peut également être utilisé en combinaison avec d'autres dispersants habituels, comme par exemple ceux issus de la condensation du formaldéhyde et de naphthalène sulfonée ou ceux issus de la condensation du formaldéhyde et de mélamine sulfonée, dès lors que ceux-ci ne manifestent aucun effet significatif sur le maintien de fluidité.

Les exemples non limitatifs ci-après illustrent la présente invention.

EXEMPLES

Préparation des dispersants

Premier mode de préparation

Selon le premier mode de préparation le dispersant est préparé par copolymérisation :

- d'acide acrylique, commercialisé par la société Sigma Aldrich ;
- avec un méthacrylate de méthyle polyéthylène glycol, de masse molaire moyenne en poids variable commercialisé par la société Sigma Aldrich.

Second mode de préparation

Selon le second mode de préparation par estérification partielle, catalysé à l'aide d'une base, le dispersant sélectionné est obtenu en faisant réagir :

- un acide polyacrylique de masse molaire moyenne en poids mesuré à 4000 g/mole dilué à 50% dans

l'eau, indice d'acidité 333 mg KOH/g (Sokalan CP 10 S de chez BASF);

- ou un acide polyméthacrylique de masse molaire moyenne en poids mesuré à 4000 g/mole dilué à 30% dans l'eau et obtenu par polymérisation de l'acide méthacrylique en présence d'acides thioglycolique catalysés par de l'eau oxygénée ;
- avec un méthoxypolyéthylène glycol de masse molaire de 350 g/mole (polyglycol M350 de chez Clariant) ou de masse molaire de 1100 g/mole (polyglycol M1100 de chez Clariant).

Dispersants

Des dispersants de type polycarboxylate de polyoxyde d'éthylène A-F, et, à titre de comparaison, les dispersants G et H, ont été préparés selon le second mode de préparation décrit ci-dessus. Leur composition massique est résumée dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1 Composition massique des dispersants

| Dispersants | %PAA | %MPEG | %LiOH | Taux d'ester |
|-------------|-------|--------|--------------------|--------------|
| A | 61.10 | 38.18 | 0.76 | 30 |
| B | 57.41 | 41.87 | 0.71 | 35 |
| C | 54.05 | 45.28 | 0.67 | 40 |
| D | 51.27 | 48.09 | 0.64 | 45 |
| E | 48.68 | 50.72 | 0.60 | 50 |
| F | 46.33 | 50.10 | 0.57 | 55 |
| G | 68,04 | 31,512 | 0,448 ⁺ | 40 |
| H | 50,37 | 41,3 | 0,60 | 40 |

* PAA : Sokalan CP 10 S, sauf pour G : acide méthacrylique; ⁺ %NaOH ;
MPEG = polyglycol M350, sauf pour H polyglycol 1100 ; procédé de préparation selon FR 2 776 285.

Le polymère ainsi obtenu est anhydre et manipulable à température ambiante.

Formulation

5 Les dispersants ainsi obtenus sont ensuite formulés. On ajoute à 30% en poids de dispersant 0,5% en poids de Noramox O2 (CECA) à titre de tensioactif. On ajoute également 0,5% en poids de tributylphosphate à titre d'agent antimoissant. Le pré-mélange est neutralisé
10 à l'aide de lessive de soude jusqu'à une valeur de pH de 7 avant d'être complété à 100% avec de l'eau.

Exemple d'application

15 Les formulations des dispersants obtenues ci-dessus ont été incorporés dans une composition de béton B25 de référence ayant la composition suivante pour 1 m³ :

| | | |
|----|-------------------------------|----------|
| | Ciment CEM I 52.5 N | 230 Kg |
| 20 | Cendres volantes Cordemais | 90 Kg |
| | Palvadeau 12.5/20 | 474.5 Kg |
| | Palvadeau 8/12.5 | 316 Kg |
| | Palvadeau 4/8 | 252.2 Kg |
| | Palvadeau 0/4 (% hum. = 3.9%) | 643 Kg |
| 25 | Eau | 175 Kg |

Afin d'évaluer la robustesse des dispersants, deux ciments de nature chimique différente ont été utilisés, à savoir le CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour et le CEM I
30 52.5 Le Havre. Les bétons sont réalisés suivant la norme NF EN 206-1 et T0 correspond au slump juste après la fin du malaxage qui de 55 secondes après ajout de l'eau.

A titre de comparaison, on a effectué les mêmes mélanges avec des plastifiants disponibles dans le

commerce, le Chrysoplast CER, à base de gluconate de sodium (noté CER) et le Chrysoplast 209, à base de lignosulfonate de calcium (noté 209), disponibles chez Chryso.

5 Les tableaux 2 et 3 ci-après indiquent pour chacune des formulations de dispersant utilisées, le dosage, le rapport E/L et les valeurs de slump immédiatement après préparation (béton frais) (T0), à 30 minutes (T30), à 60 minutes (T60) et à 90 minutes (T90).

10 Après 24 heures la résistance Rc des pièces obtenues a été déterminée à 10°C (norme NF P18-421).

L'ensemble des résultats est porté dans le tableau 2 pour le ciment CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour et au tableau 3 pour le ciment CEM I 52.5 N Le Havre.

15

Tableau 2 Béton à base de ciment CEM I 52.5 N Saint Pierre La Cour

| Formule | Dosage (%) | E/L | Slump T0 | Slump T30 | Slump T60 | Slump T90 | Rc 24h à 10°C (Mpa) |
|---------|------------|-------|----------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| 209 | 0.3 | 0.566 | 14.5 | 9.5 | 8 | 5.5 | 5.8 |
| CER | 0.3 | 0.566 | 16.5 | 11 | 9 | 8.5 | 4.8 |
| A | 0.3 | 0.558 | 15.5 | 14.5 | 13 | 10 | * |
| B | 0.3 | 0.582 | 16 | 16 | 16 | 15.5 | 4 |
| C | 0.3 | 0.566 | 15.5 | 14.5 | 15.5 | 14.5 | 4.22 |
| D | 0.3 | 0.566 | 15.5 | 14 | 13.5 | 12.5 | 4.32 |
| E | 0.3 | 0.566 | 15 | 15 | 15 | 15 | 7.4 |
| F | 0.3 | 0.583 | 16 | 14 | 13 | 10 | * |
| G | 0.3 | 0.514 | 15.5 | 13 | 10.5 | 9 | 3.9 |
| H | 0.3 | 0.561 | 16 | 11 | 8 | 8 | 4.01 |

Tableau 3 Béton à base de ciment CEM I 52.5 N Le Havre

| Formule | Dosage (%) | E/L | Slump T0 | Slump T30 | Slump T60 | Slump T90 | Rc 24 h à 10°C (Mpa) |
|---------|------------|-------|----------|-----------|-----------|-----------|----------------------|
| 209 | 0.3 | 0.566 | 15.5 | 11 | 7.5 | 5.5 | 4.0 |
| CER | 0.3 | 0.547 | 16.5 | 12.5 | 9.5 | 7 | 2.3 |
| A | 0.3 | | | | | | |
| B | 0.3 | 0.556 | 17.5 | 16.5 | 16 | 11 | 3.72 |
| C | 0.3 | 0.531 | 15.5 | 14 | 13 | 11 | 3.75 |
| D | 0.3 | 0.566 | 16 | 15.5 | 12.5 | 12 | 3.13 |
| E | 0.3 | 0.547 | 16 | 16.5 | 14 | 12 | 5.0 |
| F | 0.3 | | | | | | |
| G | 0.3 | 0.521 | 15.5 | 13 | 10 | 8.5 | 4.2 |
| H | 0.3 | 0.529 | 15.5 | 10 | <6 | <6 | 3.83 |

Les résultats mettent clairement en évidence que comparés à des dispersants classiques et dans des conditions opératoires comparables, les dispersants A à F permettent de prolonger notablement le maintien de la fluidité du béton. Ainsi, on constate que même après 90 minutes, les valeurs de slump mesurées représentent encore au moins 60% de la valeur de slump mesurée à l'état frais. Généralement, ce ratio avoisine les 80%.

Par ailleurs, on constate que les dispersants utilisés selon l'invention n'affectent pas les autres propriétés du béton. Notamment, ils permettent de conserver les valeurs de résistance Rc à 24 h comparables, voire supérieures à celles obtenues avec les dispersants conventionnels.

On constate également que les résultats sont tout à fait satisfaisants pour les différents types de ciment testés. Ainsi, l'utilisation de ces dispersants n'est pas limitée à un type de ciment particulier, mais ils sont robustes et peuvent être mis en œuvre pour des compositions de béton comportant des ciments de nature

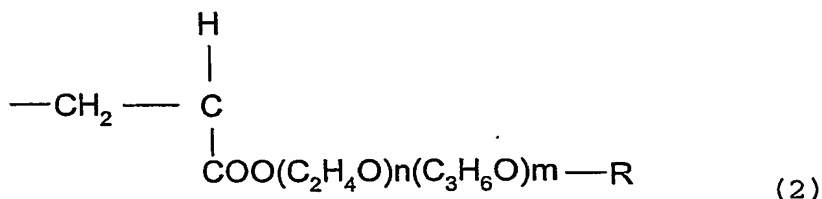
chimique différente.

Aussi, il apparaît que la présence de motifs d'acide acrylique a un effet bénéfique en termes de maintien de fluidité des bétons. En effet, le dispersant G, préparé
5 avec de l'acide méthacrylique, présente, à dosage et valeur de slump initial identique, des valeurs de slump T60 et T90 plus faibles que les dispersants A à F.

Enfin, la présence de chaînes polyalkoxylènes courtes dans les dispersants semble également contribuer
10 au maintien de fluidité. Ainsi, le dispersant H à chaînes polyalkoxylène courtes, assure un maintien de fluidité plus faible comparé au dispersant C par exemple, toujours à dosage identique.

Revendications

1. Utilisation de polycarboxylates de polyoxyalkylène comprenant au moins 75% en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurelles (1) et (2) représentées par les formules suivantes :



- 10 dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène, un métal alcalin, un métal alcalino-terreux ou un ammonium, lesdites unités structurelles (1) pouvant être identiques ou différentes ; n est un nombre entier variant de 0 à 24, m est un nombre entier variant de 0 à 24 avec $m < n$,
 15 les groupes d'oxyde de propylène pouvant être distribués ou non de façon aléatoire parmi les groupes d'oxyde d'éthylène, R représente un groupe alkyle ou alkényle de 1 à 24 atomes de carbone, lesdites unités structurelles (2) pouvant être identiques ou différentes ; le rapport
 20 du nombre d'unités structurelles (2) sur le nombre total des unités structurelles (1) et (2) étant compris entre 20 et 80%, seuls ou en mélange, pour améliorer le maintien de fluidité de compositions de béton ayant une valeur de slump T0 comprise entre 12 et 20 cm.

25

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle les polycarboxylates de polyoxyalkylène comprennent au

moins 80% en nombre d'un enchaînement linéaire aléatoire d'unités structurales (1) et (2).

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans
5 laquelle le rapport du nombre d'unités structurales (2) sur le nombre total des unités structurales (1) et (2) est compris entre 40 et 60%.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3,
10 dans laquelle m est égal à zéro.

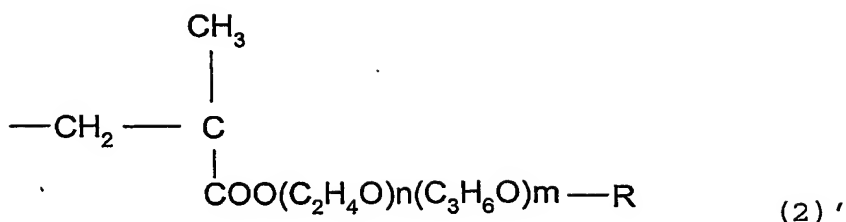
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle n est un nombre entier variant de 5 à 24.

15 6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle R représente un groupe alkyle ou alcényle de 1 à 18 atomes de carbone.

7. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle
20 R est une entité méthyle, éthyle, propyle, butyle, oléyle, stéaryle, palmityle.

8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle dans 0,1 à 2% d'unités structurales (2),
25 et/ou n est égal à zéro et/ou m est différent de 0 et/ou R représente un groupe alkyle ou alcényle de 6 à 24 atomes de carbone.

9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8,
30 dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène présente en outre au plus 25 % en nombre d'unités structurales (1)' et (2)' représentées par les formules suivantes :



dans lesquelles n, m, X et R ont la signification donnée
5 à la revendication 1.

10. Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle
le polycarboxylate de polyoxyalkylène présente 5 à 20 %
en nombre d'unités structurelles (1)' et/ou (2)'.

10

11. Utilisation selon la revendication 9 ou 10, dans
laquelle le rapport du nombre d'unités structurelles (2)'
sur le nombre total des unités structurelles (1)' et (2)'
est compris entre 40 et 60%.

15

12. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 11,
dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène
présente une masse moléculaire est comprise entre 7000 et
50000 g/mol.

20

13. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 12,
dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène se
présente sous forme de solution aqueuse à 20 à 40 %
d'extrait sec.

25

14. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 13,
dans laquelle le polycarboxylate de polyoxyalkylène est

ajouté à la composition de béton à raison de 0,2 à 0,8% en liquide par rapport au ciment.,

15. Composition de béton frais ayant une valeur de
5 slump T0 de 12 à 20 et comprenant le dispersant spécifié dans les revendications 1 à 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B24/26 C04B24/32 C04B28/02
//C04B103/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | FR 2 776 285 A (CHRYSO) 24 September 1999 (1999-09-24) cited in the application page 2, line 14 - page 6, line 16 page 17, line 25 - page 20, line 13 | 1-7, 12-15 |
| X | EP 1 260 535 A (BASF AG) 27 November 2002 (2002-11-27) the whole document | 1,2,4-7, 12-15 |
| X | EP 1 260 536 A (BASF AG) 27 November 2002 (2002-11-27) example 1 | 1,4-15 |
| X | EP 1 136 508 A (SIKA AG) 26 September 2001 (2001-09-26) example 1 | 1,4-7, 9-15 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 September 2004

Date of mailing of the International search report

30/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gattinger, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000896

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | EP 1 136 507 A (SIKA AG) 26 September 2001 (2001-09-26) the whole document ----- | 1-8, 12-15 |
| X | EP 0 792 850 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 3 September 1997 (1997-09-03) the whole document ----- | 1,2,4-7, 12-15 |
| A | WO 95/16643 A (FUJITA SHUICHI ; KAO CORP (JP); SATOH HARUYUKI (JP); YAMATO FUJIO (JP)) 22 June 1995 (1995-06-22) example 11 table 2 ----- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000896

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| FR 2776285 | A | 24-09-1999 | FR 2776285 A1 AU 3038999 A WO 9947468 A1 | 24-09-1999 11-10-1999 23-09-1999 |
| EP 1260535 | A | 27-11-2002 | DE 10125237 A1 BR 0201893 A EP 1260535 A1 JP 2003096147 A US 2002188093 A1 | 28-11-2002 13-04-2004 27-11-2002 03-04-2003 12-12-2002 |
| EP 1260536 | A | 27-11-2002 | DE 10125238 A1 BR 0201894 A EP 1260536 A1 JP 2003105047 A US 2003013842 A1 | 28-11-2002 22-04-2003 27-11-2002 09-04-2003 16-01-2003 |
| EP 1136508 | A | 26-09-2001 | EP 1136508 A1 CA 2342011 A1 DE 1136508 T1 ES 2164618 T1 GR 2001300069 T1 JP 2001316152 A US 2004127607 A1 US 2002007019 A1 | 26-09-2001 22-09-2001 18-04-2002 01-03-2002 31-12-2001 13-11-2001 01-07-2004 17-01-2002 |
| EP 1136507 | A | 26-09-2001 | EP 1136507 A1 CA 2340515 A1 DE 1136507 T1 ES 2164619 T1 GR 2001300068 T1 JP 2002003256 A US 2001053804 A1 | 26-09-2001 22-09-2001 18-04-2002 01-03-2002 31-12-2001 09-01-2002 20-12-2001 |
| EP 0792850 | A | 03-09-1997 | CN 1165795 A , B DE 69725635 D1 DE 69725635 T2 EP 0792850 A1 JP 3423853 B2 JP 9286645 A JP 2000063165 A JP 2003146717 A KR 210643 B1 TW 419447 B US 5925184 A JP 9286646 A | 26-11-1997 27-11-2003 05-08-2004 03-09-1997 07-07-2003 04-11-1997 29-02-2000 21-05-2003 01-09-1999 21-01-2001 20-07-1999 04-11-1997 |
| WO 9516643 | A | 22-06-1995 | JP 2774445 B2 JP 7223852 A CN 1137263 A , B DE 69417576 D1 DE 69417576 T2 EP 0734359 A1 ES 2129190 T3 WO 9516643 A1 US 5707445 A | 09-07-1998 22-08-1995 04-12-1996 06-05-1999 26-08-1999 02-10-1996 01-06-1999 22-06-1995 13-01-1998 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR2004/000896

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C04B24/26 C04B24/32 C04B28/02
//C04B103/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | FR 2 776 285 A (CHRYSO) 24 septembre 1999 (1999-09-24) cité dans la demande page 2, ligne 14 - page 6, ligne 16 page 17, ligne 25 - page 20, ligne 13 | 1-7, 12-15 |
| X | EP 1 260 535 A (BASF AG) 27 novembre 2002 (2002-11-27) le document en entier | 1,2,4-7, 12-15 |
| X | EP 1 260 536 A (BASF AG) 27 novembre 2002 (2002-11-27) exemple 1 | 1,4-15 |
| X | EP 1 136 508 A (SIKA AG) 26 septembre 2001 (2001-09-26) exemple 1 | 1,4-7, 9-15 |
| | ----- -/- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gattinger, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/000896

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
|-----------|--|-------------------------------|

| | | |
|---|--|-------------------|
| X | EP 1 136 507 A (SIKA AG) 26 septembre 2001 (2001-09-26) le document en entier ----- | 1-8, 12-15 |
| X | EP 0 792 850 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 3 septembre 1997 (1997-09-03) le document en entier ----- | 1,2,4-7, 12-15 |
| A | WO 95/16643 A (FUJITA SHUICHI ; KAO CORP (JP); SATOH HARUYUKI (JP); YAMATO FUJIO (JP)) 22 juin 1995 (1995-06-22) exemple 11 tableau 2 ----- | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/000896

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| FR 2776285 | A | 24-09-1999 | FR 2776285 A1 | 24-09-1999 |
| | | | AU 3038999 A | 11-10-1999 |
| | | | WO 9947468 A1 | 23-09-1999 |
| EP 1260535 | A | 27-11-2002 | DE 10125237 A1 | 28-11-2002 |
| | | | BR 0201893 A | 13-04-2004 |
| | | | EP 1260535 A1 | 27-11-2002 |
| | | | JP 2003096147 A | 03-04-2003 |
| | | | US 2002188093 A1 | 12-12-2002 |
| EP 1260536 | A | 27-11-2002 | DE 10125238 A1 | 28-11-2002 |
| | | | BR 0201894 A | 22-04-2003 |
| | | | EP 1260536 A1 | 27-11-2002 |
| | | | JP 2003105047 A | 09-04-2003 |
| | | | US 2003013842 A1 | 16-01-2003 |
| EP 1136508 | A | 26-09-2001 | EP 1136508 A1 | 26-09-2001 |
| | | | CA 2342011 A1 | 22-09-2001 |
| | | | DE 1136508 T1 | 18-04-2002 |
| | | | ES 2164618 T1 | 01-03-2002 |
| | | | GR 2001300069 T1 | 31-12-2001 |
| | | | JP 2001316152 A | 13-11-2001 |
| | | | US 2004127607 A1 | 01-07-2004 |
| | | | US 2002007019 A1 | 17-01-2002 |
| EP 1136507 | A | 26-09-2001 | EP 1136507 A1 | 26-09-2001 |
| | | | CA 2340515 A1 | 22-09-2001 |
| | | | DE 1136507 T1 | 18-04-2002 |
| | | | ES 2164619 T1 | 01-03-2002 |
| | | | GR 2001300068 T1 | 31-12-2001 |
| | | | JP 2002003256 A | 09-01-2002 |
| | | | US 2001053804 A1 | 20-12-2001 |
| EP 0792850 | A | 03-09-1997 | CN 1165795 A , B | 26-11-1997 |
| | | | DE 69725635 D1 | 27-11-2003 |
| | | | DE 69725635 T2 | 05-08-2004 |
| | | | EP 0792850 A1 | 03-09-1997 |
| | | | JP 3423853 B2 | 07-07-2003 |
| | | | JP 9286645 A | 04-11-1997 |
| | | | JP 2000063165 A | 29-02-2000 |
| | | | JP 2003146717 A | 21-05-2003 |
| | | | KR 210643 B1 | 01-09-1999 |
| | | | TW 419447 B | 21-01-2001 |
| | | | US 5925184 A | 20-07-1999 |
| | | | JP 9286646 A | 04-11-1997 |
| WO 9516643 | A | 22-06-1995 | JP 2774445 B2 | 09-07-1998 |
| | | | JP 7223852 A | 22-08-1995 |
| | | | CN 1137263 A , B | 04-12-1996 |
| | | | DE 69417576 D1 | 06-05-1999 |
| | | | DE 69417576 T2 | 26-08-1999 |
| | | | EP 0734359 A1 | 02-10-1996 |
| | | | ES 2129190 T3 | 01-06-1999 |
| | | | WO 9516643 A1 | 22-06-1995 |
| | | | US 5707445 A | 13-01-1998 |